

PCT/JP03/15101

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

09.1.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2002年11月27日

出願番号  
Application Number: 特願2002-344467  
[ST. 10/C]: [JP2002-344467]

出願人  
Applicant(s): 旭化成ケミカルズ株式会社

RECEIVED

06 FEB 2004

WIPO

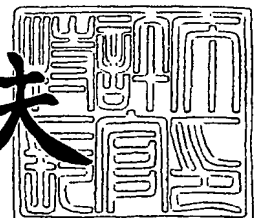
PCT

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年12月25日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 X1021007

【提出日】 平成14年11月27日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C25B 9/00

【発明者】

【住所又は居所】 宮崎県延岡市旭町 6 丁目 4 1 0 0 番地 旭化成株式会社  
内

【氏名】 宝田 博良

【発明者】

【住所又は居所】 宮崎県延岡市旭町 6 丁目 4 1 0 0 番地 旭化成株式会社  
内

【氏名】 野秋 康秀

【特許出願人】

【識別番号】 000000033

【氏名又は名称】 旭化成株式会社

【代表者】 山本 一元

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011187

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 複極式ゼロギャップ電解セル

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 陽極室と陰極室とを背中合わせに配置して構成した複極式電解セルを陽イオン交換膜を介して多数配列させてなるフィルタープレス型電解槽の複極式電解セルが、上記陰極室に導電性のクッションマット層と、これに隣接し且つ前記陽イオン交換膜と接触する部分に水素発生用陰極の層を重ねた少なくとも 2 層を有している複極式ゼロギャップ電解セルであって、

陽極を構成する陽極基材が開口率 25% 以上 70% 以下のチタン製エクспанデッドメタル或いはチタン製金網であり、且つ前記基材に触媒を塗布した後の陽極表面の凹凸の差の最大値が  $5\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$  であり、陽極の厚みが  $0.7\text{mm} \sim 2.0\text{mm}$  であることを特徴とする複極式ゼロギャップ電解セル。

【請求項 2】 前記陽極基材がチタン製エクспанデッドメタルであって、エクスパンド加工後に圧延処理して製作されたものであることを特徴とする請求項 1 記載の複極式ゼロギャップ電解セル。

【請求項 3】 エクスパンド加工後の圧延処理で圧延後の板厚がエクスパンド加工前の板厚の 95% ~ 105% であることを特徴とする請求項 2 記載の複極式ゼロギャップ電解セル。

【請求項 4】 前記水素発生用陰極の基材が、厚み  $0.05\text{mm} \sim 0.5\text{mm}$  のニッケル製の金網或いはニッケル製エクスパンドメタル或いはニッケル製打ち抜き多孔板であって、且つ水素発生用陰極を構成する電解用触媒コーティング層が  $50\mu\text{m}$  以下の厚みであることを特徴とする請求項 1 ~ 3 いずれかに記載の複極式ゼロギャップ電解セル。

【請求項 5】 前記陽極室上部の非通電部分及び陰極室上部の非通電部分の各部に気液分離室を陽極室または陰極室と一体化して設け、陽極室及び／または陰極室の隔壁部と電極の間には電解液の内部循環流路となる筒状のダクト及び／又はバッフルプレートを少なくとも 1 個有していることを特徴とする請求項 1 記載の複極式ゼロギャップ電解セル。

【請求項 6】 前記気液分離室に仕切板を設けたことを特徴とする請求項 5

記載の複極式ゼロギャップ電解セル。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【産業上の利用分野】

本発明は、陽極室と陰極室とを背中合わせに配置して構成した複極式電解槽セルを陽イオン交換膜を介して多数配列させてなるフィルタープレス型電解槽の複極式電解セルが、上記陰極室に導電性のクッションマット層と、更にその上部で且つ陽イオン交換膜と接触する部分に水素発生用陰極を重ねた少なくとも2層を有している複極式ゼロギャップ電解セルであって、

陽極を構成する基材が開口率25%以上70%以下のチタン製エクспанデッドメタル或いはチタン製金網であり、且つ前記基材に触媒を塗布した後の陽極表面の凹凸の差の最大値が $5\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ であり、厚み $0.7\text{mm}\sim 2.0\text{mm}$ であることを特徴とする複極式ゼロギャップ電解セルに関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

高電流効率、低電圧で高純度のアルカリ金属水酸化物を生産するためのイオン交換膜法塩化アルカリ電解セルについては、多くの提案がなされている。その中でイオン交換膜を挟んで陽極と陰極が接触している形式のゼロギャップに関するものも提案されている。

特許文献1、特許文献2及び特許文献3には、ワイヤーマットを用いた電解用セルが提案されている。特許文献4では、電気化学槽用のマットレスが提案されている。これら特許の中には、エクスパンドプレッシャープレートやカソードファイน์メッシュスクリーンを備えているものもある。しかし、マットの強さや、陽極の形状、電解液濃度分布、セル内の圧力変動等が適正な電解用セルとなっておらず、イオン交換膜の電圧上昇や破損などの問題があった。

特許文献5、特許文献6、特許文献7、特許文献8、特許文献9、特許文献10、においては、弾性マットが示されており、その強度や、陰極の強度、マットの潰れ防止なども開示されている。これらの改良は確かに効果もあるが、 $5\text{kA}/\text{m}^2$ 以上の高電流密度では、これだけでは長期間電流効率や電圧の安定した電

解をするにはまだ不十分であった。

#### 【0003】

ゼロギャップ電解セルとしては、上記のマットに関するもの以外に、バネを用いたものもある。例えば、特許文献11などはバネを用いた電解槽である。しかし、バネでは局所的な圧力が強くなり、接触している膜に損傷を与える場合があった。ゼロギャップ構造を採用できる電解槽としては、例えば特許文献12、特許文献13、特許文献14等がある。これらの単位電解セルは、単位電解セルと一体となった気液分離室もなく、液及びガスを気液混相のまま上部に抜き出しているため単位電解セル内に振動が発生しイオン交換膜を破損するなどの欠点があった。更に内部に電解液を混合する工夫がなされておらず、そのために電解室内の電解液の濃度分布を均一にするため多量の電解液を循環しなければならない欠点があった。

#### 【0004】

特許文献15、特許文献16では、上部にガス及び電解液を抜き出さずに下向きに抜き出すように工夫しているが、液とガスが混相で払い出されることがあり、単位電解セル内での振動発生を防止することはできなかった。又、セル内部の電解液濃度を均一にするために、電解液を内部循環できる導電性分散体或いは電流分配部材を設けているが、電解セル内の構造が複雑になるなどの欠点があった。

#### 【0005】

特許文献17では、電解セル内で生じる振動を防止するための対策として波消し板を提案しているが、この方法だけでは未だ十分な波消し効果が得られず、電解セル内の圧力変動に基づく振動を完全に防止することはできなかった。

特許文献18、特許文献19においては、セル内の電解液を均一にするため、電解液を内部循環できるな筒状ダクトやダウンカマーを設けているが、やはり電解セル内の構造が複雑になり製作コストが高くなり、或いは $5\text{ kA/m}^2$ 以上の高電流密で電解しようとするときまだ電解液の濃度分布は大きく、イオン交換膜へ悪影響を与えることが懸念される。

#### 【0006】

更に、これら公報によると、気液分離室がある程度十分な大きさを持ち、且つ下向きや水平に気液分離した状態で抜き出す工夫をして振動を防止しようとしてはしているが、 $5\text{ k A/m}^2$ 以上の高電流密度においてはまだ振動が発生することもあった。

**【0007】****【特許文献1】**

米国特許第4444632号明細書

**【特許文献2】**

特公平6-70276号公報

**【特許文献3】**

特開昭57-98682号公報

**【特許文献4】**

特許第2876427号公報

**【特許文献5】**

特公平5-34434号公報

**【特許文献6】**

特開2000-178781号公報

**【特許文献7】**

特開2000-178782号公報

**【特許文献8】**

特開2001-64792号公報

**【特許文献9】**

特開2001-152380号公報

**【特許文献10】**

特開2001-262387号公報

**【特許文献11】**

特開平10-53887号公報

**【特許文献12】**

特開昭51-43377号公報

## 【特許文献 13】

特開昭 62-96688 号公報

## 【特許文献 14】

特表昭 62-500669 号公報

## 【特許文献 15】

特開昭 61-19789 号公報

## 【特許文献 16】

特開昭 63-11686 号公報

## 【特許文献 17】

実開昭 59-153376 号公報

## 【特許文献 18】

特開平 4-289184 号公報

## 【特許文献 19】

特開平 8-100286 号公報

## 【0008】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、ゼロギャップ型のイオン交換膜法電解槽を用いて、 $4\text{ kA/m}^2$ 以上の高電流密度で電解する場合、イオン交換膜の破損しにくいゼロギャップ構造を有していて、且つ陽極液と陰極液が一定範囲内の濃度分布を持ち、セル内圧の変動の少ない長期間安定して電解できる複極式ゼロギャップ電解セル及びその電解方法を提供することにある。

## 【0009】

## 【課題を解決するための手段】

本発明は陽イオン交換膜を用いて塩化アルカリ水溶液を電解する複極式ゼロギャップ電解セルに関する。

(1) 陽極室と陰極室とを背中合わせに配置して構成した複極式電解セルを陽イオン交換膜を介して多数配列させてなるフィルタプレス型電解槽の複極式電解セルが、上記陰極室に導電性のクッションマット層と、これに隣接し且つ前記陽イオン交換膜と接触する部分に水素発生用陰極層を重ねた少なくとも2層を有し

ている複極式ゼロギャップ電解セルであって、

陽極を構成する陽極基材が開口率 25% 以上 70% 以下のチタン製エキスパンデッドメタル或いはチタン製金網であり、且つ前記基材に触媒を塗布した後の陽極表面の凹凸の差が最大  $5\mu\text{m}$  ～  $50\mu\text{m}$  であり、陽極の厚みが  $0.7\text{mm}$  ～  $2.0\text{mm}$  であることを特徴とする複極式ゼロギャップ電解セル。

#### 【0010】

(2) 前記陽極基材がチタン製エキスパンデッドメタルであって、エキスパンド加工後に圧延処理して製作されたものであることを特徴とする前記 (1) 記載の複極式ゼロギャップ電解セル。

(3) エキスパンド加工後の圧延処理で圧延後の板厚がエキスパンド加工前の板厚の 95 ～ 105% であることを特徴とする前記 (2) 記載の複極式ゼロギャップ電解セル。

(4) 前記水素発生用陰極の基材が、厚み  $0.05\text{mm}$  ～  $0.5\text{mm}$  のニッケル製の金網或いはニッケル製エキスパンドメタル或いはニッケル製打ち抜き多孔板であって、且つ水素発生用陰極を構成する電解用触媒コーティング層が  $50\mu\text{m}$  以下の厚みであることを特徴とする前記 (1) ～ (3) いずれかに記載の複極式ゼロギャップ電解セル。

#### 【0011】

(5) 前記陽極室上部の非通電部分及び陰極室上部の非通電部分の各部に気液分離室を陽極室または陰極室と一体化して設け、陽極室及び／または陰極室の隔壁部と電極の間には電解液の内部循環流路となる筒状のダクト及び／又はバッフルプレートを少なくとも 1 個有していることを特徴とする前記 (1) 記載の複極式ゼロギャップ電解セル。

(6) 前記気液分離室に仕切板を設けたことを特徴とする前記 (5) 記載の複極式ゼロギャップ電解セル。

#### 【0012】

一般的に、安定した塩化アルカリの電解を行ない、塩素、水素、苛性ソーダを安価に生産するために要求されることは、設備コストが安価であること、低電圧で電解できること、セル内の振動等によりイオン交換膜が破損しないこと、セル



内の電解液濃度の分布が均一でイオン交換膜の電圧や電流効率が長期間安定していること等があげられる。

このような要求に応じて、近年のイオン交換膜法塩化アルカリ電解における性能の向上はめざましいものがある。特にイオン交換膜、電極、単位電解セルの性能向上は著しく、電力原単位はイオン交換膜法の出現当初の  $4 \text{ kA/m}^2$  で  $3000 \text{ kW/NaOH-t}$  から、近年では  $2000 \text{ kW/NaOH-t}$  以下になろうとしている。しかし、最近は設備大型化や省力化、高効率化の要望が更に強くなっており、電解セルにおいても電解電流密度も当初の  $3 \text{ kA/m}^2$  から、現在では  $4 \text{ kA/m}^2$  から  $8 \text{ kA/m}^2$  で電解できるようにすることが求められているばかりでなく、極限まで電圧を下げて行くことが求められている。

#### 【0013】

本発明者等はこのような状況に鑑み、単位電解セルを改良するに当たり、 $4 \text{ kA/m}^2$  から  $8 \text{ kA/m}^2$  のような高電流密度で、従来の電解セルより大幅に低電圧で、安定した電解ができることを目標に検討を進めてきた。

しかし、通常の場合、陽イオン交換膜は陰極室側の圧力により陽極に押しつけられているため、陰極と陽イオン交換膜との間には隙間が生じている。この部分には電解液の他に大量の気泡が存在し、電気抵抗が非常に高い。電解セルの大幅な電解電圧の低減を図るためには、陽極と陰極の間隔（以下極間距離と言う）を出来るだけ小さくして、陽極と陰極の間に存在する電解液やガス気泡の影響をなくすることが最も効果的である。

#### 【0014】

しかし、従来はこの極間距離は  $1 \sim 3 \text{ mm}$  程度が普通であった（以下ファイナイトギャップと言う）。この極間距離を小さくするための手段は既にいくつか提案されている。しかし電解セルは一般に  $2 \text{ m}^2$  以上の通電面積を有しており、陽極と陰極を完全に平滑にして製作精度の公差をほぼゼロ  $\text{mm}$  とすることは不可能である。従ってただ単に極間距離を小さくして行くだけでは、陽極と陰極の間に存在するイオン交換膜を押し切り破損させたり或いは、極間距離がイオン交換膜の厚みとほぼ同じ距離で、陽極と膜、陰極と膜の間に隙間の殆ど無い状態（以下ゼロギャップと言う）に保てない部分が存在したりして、理想的なゼロギャップ

は得られない。

#### 【0015】

従ってイオン交換膜法では、ゼロギャップとするために、陽極は比較的剛性を強くして、イオン交換膜を押しつけても変形の少ない構造とし、陰極側のみを柔軟な構造にして、電解セルの製作精度上の公差や電極の変形等による凹凸を吸収してゼロギャップを保つような構造としている。

ゼロギャップ構造としては、陰極側に導電性のクッションマットと、これに隣接し且つ陽イオン交換膜と接触する部分に水素発生用陰極を重ねた少なくとも2層を有していることが必要である。例えば、図1に示すように陰極室内に導電性プレート3を取り付け、その上部に導電性のクッションマット2と、更にその上部で且つ陽イオン交換膜と接触する部分に0.5mm以下の厚みの水素発生用陰極1を重ねた少なくとも3層を有することが好ましい。

#### 【0016】

導電性プレート3は、その上に積層されるクッションマット2や水素発生用陰極1へ電気を伝えるとともに、それらから受ける荷重を支え、陰極から発生するガスを隔壁4側に支障なく通過させる役割がある。従って、この導電性プレートの形状は、エキスパンドメタルや打ち抜き多孔板などが好ましい。開口率は、陰極から発生した水素ガスを支障なく隔壁側に抜き出せるために40%以上あることが好ましい。強度については、リブとリブの間隔が100mmの場合、その中央部に3mH<sub>2</sub>Oの圧力がかかっても0.5mm以下の撓みであれば導電性プレートとして使用できる。材質は、耐食性の面からニッケル、ニッケル合金、ステンレススチール、鉄などが利用できるが、導電性の面からニッケルが最も好ましい。

#### 【0017】

導電性プレートの一部に図2の如くL型部6を形成して、隔壁に直接取り付けることもできる。この場合は、リブと導電性プレートを兼ねることになり、材料の節約、組立時間の削減ができるので好ましい。

導電性プレートは、今までファイナイトギャップの電解セルで用いていた陰極をそのまま利用することもできる。

クッションマットは、導電性プレートと水素発生用陰極の間にあって、電気を陰極に伝えること、陰極から発生した水素ガスを導電性プレート側に抵抗なく通過させることが必要である。そして最も重要な役割は、イオン交換膜に接している陰極に対し均一で膜を損傷させない程度の適切な圧力を加えて、イオン交換膜と陰極とを密着させることである。

#### 【 0 0 1 8 】

クッションマットとしては、通常公知のものが使用できる。例えば線径 0. 1 mm 程度のニッケル製ワイヤーを織ったものを波付け加工したものでよい。材質は通常は導電性の面からニッケルが使用される。またこのようなクッションマットの厚みは、通常 5 mm から 1 0 mm 程度のものが使用できる。クッションマットの柔軟性は、公知の範囲のものが使用できる。例えば 5 0 % 圧縮変形時の反発力が  $3 0 \text{ g} / \text{cm}^2$  から  $2 0 0 \text{ g} / \text{cm}^2$  の弾性を有するものが使用できる。

#### 【 0 0 1 9 】

このようなクッションマットは、導電性プレートの上に重ねて使用する。この取り付け方法も通常公知の方法、例えばスポット溶接で適宜固定するか或いは樹脂製のピンや金属製のワイヤー等が使用できる。

クッションマットの上には直接陰極を重ねても良い。或いは別の導電性シートを介して陰極を重ねても良い。ゼロギャップに使用できる陰極としては、線径が細くメッシュ数の小さい陰極が柔軟性も高く好ましい。このような基材は通常公知のものを使用できる。線径 0. 1 ~ 0. 5 mm で、目開きが 2 0 メッシュから 8 0 メッシュ程度の範囲であればよい。

#### 【 0 0 2 0 】

また、陰極の基材としては、0. 0 5 ~ 0. 5 mm の板厚のニッケル製エクスパンドメタルやニッケル製の打ち抜き多孔板やニッケル製の金網で、開口率が 2 0 % から 7 0 % のものも好適に用いることができる。ニッケルエクスパンドメタルの場合は、圧延処理を行い、加工前の厚みの 9 5 ~ 1 0 5 % の範囲で平坦にしたものがより好ましい。金網の場合は、直角に 2 本の線が交わるため板厚としては、厚みが線径の 2 倍になる。また、線径の 9 5 ~ 1 0 5 % の範囲で金網を圧延加工処理したものも好適に用いることができる。

## 【0021】

陰極のコーティングとしては、貴金属酸化物のコーティングで且つ薄いことが好ましい。その理由は、例えばニッケル酸化物をプラズマ溶射したコーティングでは、厚みが100  $\mu\text{m}$ 以上にもなり、柔軟性を要求されるゼロギャップ用陰極としては硬く脆いため、陰極に接しているイオン交換膜が傷つく場合があった。

又、金属のメッキでは、十分な活性が得られにくい。そのため貴金属の酸化物を主成分としたコーティングが活性も高く、コーティング層の厚みを薄くできるので好ましい。コーティング層の厚みが薄いと、陰極基材の柔軟性が損なわれず、イオン交換膜を損傷しないので好ましい。コーティングは厚すぎると前述のように、イオン交換膜を痛める場合があるだけでなく、陰極の製作コストが上がるなどの不具合がある。また薄すぎると十分な活性が得られない。そのためコーティング層の厚みは、0.5  $\mu\text{m}$ から50  $\mu\text{m}$ が好ましく、最も好ましくは1  $\mu\text{m}$ から10  $\mu\text{m}$ の範囲である。陰極のコーティング厚みは、基材断面を切断し、光学顕微鏡や電子顕微鏡により計測することができる。

このような陰極を取り付ける場合は、通常公知の溶接法やピンで止める方法などが用いられる。

## 【0022】

ゼロギャップ電解セルにおいては、今まで述べたような、要件の他に陽極そのものの形状も重要である。陽極には、イオン交換膜が、従来のファイナイトギャップ電解セルより強く押しつけられるため、エキスパンドメタル基材を用いた陽極では開口部の端で、イオン交換膜が破損すること或いは、開口部にイオン交換膜が食い込んで、陰極とイオン交換膜の間に隙間ができて電圧が上昇したりすることがあった。このために電極としては出来るだけ平面的な形状とすることが必要である。そのためには、エキスパンド加工した基材をローラでプレスして平面状にすることが望ましい。一般にエキスパンド加工をすると、その厚みは、加工する前の約1.5倍から2倍に見かけ厚みが増加する。このままでゼロギャップ電解セルに用いると前述の問題が生じるので、ロールプレス等の手段により圧延して、エキスパンド加工前の金属平板厚みの95%から105%まで厚みを薄くし平面化することが望ましい。このようなことをすることにより、イオン交換膜

の損傷が防げるばかりでなく、意外なことに電圧も低減できる。この理由は明確ではないがイオン交換膜表面と電極面が均一に接触するので電流密度が均一化するためと予想している。陽極の厚みとしては、通常 0.7 mm から 2.0 mm が好ましい。この厚みがあまり薄すぎると、陽極室と陰極室の圧力差や陰極の押しつけ圧力によりイオン交換膜が陽極を押しつける圧力で、陽極が落ち込み、電極間距離が広がるのでゼロギャップ電解セルの電圧が高くなるので好ましくない。また厚すぎると、電極の裏側即ちイオン交換膜と接する面の反対側で電気化学反応が生じ、抵抗が高まるので好ましくない。陽極の厚みとして、さらに好ましいのは、0.9 mm から 1.5 mm の厚さである。金網の場合は、直角に 2 本の線が交わるため板厚としては、厚みが線径の 2 倍になる。

#### 【0023】

またゼロギャップ電解セルにおいては、イオン交換膜と陽極表面が密着しており、そのために局部的に電解液の供給が不足する場合がある。そのような場合には、イオン交換膜に微細な水泡が出来たり、或いは電解電圧が上昇したりすることがあった。このようなことを防ぐため、陽極表面には凹凸を設け、その凹凸により電解液の供給をしやすい構造とするのが好ましい。具体的には、表面をブラスト処理或いは酸によるエッチング処理などの手段で、表面に適度な凹凸を設けることが効果的である。この凹凸に陽極触媒を塗布していくわけであるが、この凹凸に陽極触媒が入り込みエッチング後の表面荒さより、荒さの程度が軽減される。陽極触媒塗布後の表面荒さの程度としては、山と谷高さの差の最大値が、 $5\text{ }\mu\text{m}$  から  $50\text{ }\mu\text{m}$  の範囲であることが好ましい。凹凸が少なすぎると局部的に電解液の供給が不足する場合があります好ましくない。また凹凸が大きすぎると、逆にイオン交換膜の表面を傷つけたりする場合があります好ましくない。したがって、 $5\text{ }\mu\text{m}$  から  $50\text{ }\mu\text{m}$  の範囲であると、イオン交換膜を安定して使用するためには必要である。さらに安定して運転するためには、陽極の表面の凹凸の差の最大値は、 $8\text{ }\mu\text{m}$  から  $30\text{ }\mu\text{m}$  であるのがさらに好ましい。

#### 【0024】

陽極の表面荒さは、触針を用いた接触式測定方法や光干渉やレーザー光を利用した非接触測定方法などがある。エキスパンド加工後圧延処理を施し、酸処理後

触媒を塗布した表面は微細な凹凸があるため、触針式では検知できない可能性がある。非接触式による測定方法が望ましい。

非接触式の光干渉方法による測定は、Zygo製のNew View 5022などを利用する。本装置は、光学顕微鏡と干渉系型対物レンズ・CCDカメラを備え、白色光源を被測定物にあて、表面形状に応じて発生する干渉縞を垂直走査することで、対象物の表面形状を三次元的に測定し、凹凸を算出する手法である。表面の凹凸の最高値と最小値の差は、PV値 (Peak to Vally) として算出される。このPV値を陽極表面の凹凸の差の最大値とする。

#### 【0025】

また、陽極基材の開口率としては、25%以上70%以下であることが好ましい。この開口率の測定方法は、いろいろな方法があるが、電極のサンプルをコピー機により複写して開口部分を切り出して重量を計る方法や、開口部分の長さ幅などを測定して計算により求める方法などいずれでも良い。開口率があまりに小さすぎると、イオン交換膜への電解液の供給が不足する事による水泡の発生などが生じて安定した電圧、電流効率で運転できなくなる可能性があり好ましくない。また開口率が大きすぎても、電極の表面積が減少して、電圧が高くなるので好ましくない。したがって最も好ましいのは、開口率として30%から60%の範囲である。

#### 【0026】

ゼロギャップ電解セルを用いて電解する場合、本発明者等の検討では、陽極室及び／または陰極室の隔壁部と電極の間には電解液の内部循環流路となる筒状のダクト及び又はバッフルプレートを少なくとも一個有する電解セルにおいて、陰極側に導電性プレート層と、その上部に導電性のクッションマット層と、更にその上部で且つ陽イオン交換膜と接触する部分に0.5mm以下の厚みの水素発生用陰極層を重ねた少なくとも3層を有する複極式ゼロギャップ電解セルが最も好ましい。このようなゼロギャップ電解セルにおいては、陽極側電解液濃度分布及び陰極側濃度分布も適正に調整しやすい。更にはセル内の圧力変動も小さく、イオン交換膜の損傷も殆どない。従って、8kA/m<sup>2</sup>程度の高電流密度においても長期間安定した電解ができる。

## 【0027】

ゼロギャップ電解槽を  $4 \text{ k A/m}^2$  以上から  $8 \text{ k A/m}^2$  以下の高電流密度で、安定した電流効率、安定した電圧で長期間運転するために必要なことは、電解セル内の電解液濃度分布が均一であること、電解セル内に気泡やガスの滞留部分の無いこと、電解液や気泡・ガスを排出ノズルから払い出す際に、これらが混相とならず電解セル内に圧力変動が生じることなく、振動が発生しないことである。

セル内の振動は、横河電機製 AR 1200 アナライジングレコーダーを用いて、陽極セル内の圧力変動を測定し、最大圧力と最小圧力の差を電解槽の振動として測定を行う。

## 【0028】

ゼロギャップセルでは、陽極と陰極がイオン交換膜を挟んで密着しているため、イオン交換膜への物質移動が阻害されやすい。イオン交換膜への物質移動が阻害されると、イオン交換膜に水泡が出来たり、電圧が上昇したり、電流効率が低下するなどの悪影響が生ずる。そのためイオン交換膜への物質移動を促進して、セル内の電解液の濃度分布を均一に保つことが重要である。

## 【0029】

本発明者等の検討によると、陽極側の濃度分布とイオン交換膜の電流効率の低下傾向は相関しており、濃度分布が広くなるほど電流効率の低下は大きかった。また電流密度が高い場合、ゼロギャップである場合に特に顕著にこの傾向が見られた。陽極室内で図 3 に示す 9 点の濃度を測定して、その中の最大濃度から最低濃度を差し引いた値を濃度差とした。 $4 \text{ k A/m}^2$  以上から  $8 \text{ k A/m}^2$  以下においては、この濃度差が  $0.5 \text{ N}$  以上になると、電流効率の低下が著しくなることを見いだした。したがってゼロギャップ電解槽で  $4 \text{ k A/m}^2$  以上で  $8 \text{ k A/m}^2$  以下の電流密度においては、少なくとも塩水濃度差は、 $0.5 \text{ N}$  以下にすることが好ましい。

## 【0030】

一般にクロルアルカリ電解槽の陽極側においては、気泡の影響が著しい。例えば  $4 \text{ k A/m}^2$ 、 $0.1 \text{ MPa}$ 、 $90^\circ\text{C}$  の電解条件では、陽極室上部は気泡が充満しており、ガス液比が  $80\%$  以上にもなる部分が発生する。このようなガス液

比の大きな部分は電流密度が大きくなればなるほど拡大する傾向がある。このようなガス液比の大きな部分は流動性に欠けるため、局所的な電解液の濃度低下を生じたり、ガスの滞留部分が生じる場合がある。電極室上部のガス液比の大きな部分をできるだけ減少させるためには、電解圧力を高くすることや、電解液の循環量を大幅に増大するなどの方法はあるが、安全上の問題や設備建設コストが高くなる傾向があり好ましくない。4 kA/m<sup>2</sup>以上の高電流密度においては、ガスの発生量が増加することによる気泡の影響が顕著に現れ、セル内の流動攪拌が不十分になる部分が生じ、陽極室内での食塩消費速度が早まること等により、電解セル内の電解液濃度分布が不均一になる場合がある。

#### 【0031】

ゼロギャップセルにおいて、このような陽極室内での濃度分布悪化を防止し、イオン交換膜への物質移動を阻害しないような手段としてはいくつか考えられるが、例えば陽極側の構造として、図3及び図4に示すような、電解セル内に内部循環出来るようなプレート有し、横方向に均一に電解液を供給できる電解セルは、ゼロギャップセルの陽極側として適当な構造の一つである。即ち、図3、図4において、陽極液ディストリビュータ14により横方向で均一に供給された飽和塩水は、バッフルプレート9により電解セルの上下方向に循環され、セル内全体として均一な濃度分布が得られる。また、このような電解セルを用いて、供給塩水に、出口ノズル8から排出される薄い塩水を集めて飽和塩水と混ぜて、供給塩水量を増し且つ濃度を下げて供給する等の方法により更に精度良く濃度分布を調整できる。このようにして、ゼロギャップ電解セルを安定した性能で電解できるようにする。

#### 【0032】

陰極側の濃度分布とイオン交換膜の電圧の上昇傾向は相関しており、濃度分布が広がるほど電圧の上昇は大きかった。また電流密度が高い場合、ゼロギャップである場合に特に顕著にこの傾向が見られた。陰極室内でも陽極室と同様な位置で9点の濃度を測定して、その中の最大濃度から最低濃度を差し引いた値を濃度差とした。その結果、4 kA/m<sup>2</sup>以上から8 kA/m<sup>2</sup>以下においては、この濃度差が2%以上になると、電流効率の低下が著しくなることを見いだした。し



たがってゼロギャップ電解槽で  $4 \text{ kA/m}^2$  以上から  $8 \text{ kA/m}^2$  以下の電流密度においては、少なくともアルカリ濃度差は、2%以下にすることが好ましい。

#### 【0033】

ゼロギャップセルにおいて、このような陰極室内での濃度分布悪化を防止し、イオン交換膜近傍の物質移動を阻害しないような手段としてはいくつか考えられるが、例えば陰極側の構造として、図6、図8に示すような、横方向に均一に電解液を供給できる電解セルは、ゼロギャップセルの陽極側として好ましい構造の一つである。即ち、図8において、陰極液ディストリビュータ23により横方向で均一に供給された電解液は、供給アルカリと陰極室内アルカリ濃度の違いによりセルの上下方向に循環され、セル内全体として均一な濃度分布が得られる。また、このような電解セルを用いて、供給アルカリ流量を適宜調整することにより、更に精度良く濃度分布を調整できる。このようにして、ゼロギャップ電解セルを安定した電圧で電解できるようになる。

#### 【0034】

電解セル内の圧力変動が生じると、陽極室と陰極室の差圧が変動する。ゼロギャップ電解セルにおいては、クッションマットを利用して、イオン交換膜を介して陽極と陰極を常に密着させている。そのため差圧変動があると、この密着力が変動し、電極によりイオン交換膜を擦る場合がある。イオン交換膜は、樹脂製であり且つその表面にはガス付着を防止するためのコーティングがなされているので、電極によりイオン交換膜が擦られると、イオン交換膜のコーティング層が剥離したり、イオン交換樹脂そのものを削り落したりすることがある。その場合、電圧の上昇や、電流効率の低下等を引き起こし、安定した電解が出来なくなる。そのため、電解セル内の圧力変動を防止することはゼロギャップ電解セルにおいては重要な要素である。このようなセル内の圧力変動は、出来るだけ低い方が好ましく、 $30 \text{ cmH}_2\text{O}$  以下、更に好ましくは  $15 \text{ cmH}_2\text{O}$  以下、最も好ましいのは  $10 \text{ cmH}_2\text{O}$  以下である。 $10 \text{ cmH}_2\text{O}$  以下で有れば1年以上の長期間電解した後でも、イオン交換膜に何の損傷もなく運転できる。

#### 【0035】

セル内の圧力変動を防止する手段としては幾つか考えられるが、例えば図5に

示すように、気液分離室内に仕切り板 20 を設け、その上部に気泡除去用多孔板 19 を設けると効果的である。

ゼロギャップ電解セルは、今までファイナイトギャップで使用していた電解セルを改造することによっても製作できる。例えば陽極室上部の非通電部分及び陰極室上部の非通電部分の各部に気液分離室を陽極室または陰極室と一体化して設けており、陽極室及び／または陰極室の隔壁部と電極の間には電解液の内部循環流路となる筒状のダクト或いはバッフルプレートを有する電解セルで、それまでファイナイトギャップとして使用していたものを改造してゼロギャップ電解セルとする場合である。この場合、陽極及び陽極室内を、今まで述べたような構造に改良するとともに、陰極室も改造し導電性プレート、クッションマット、陰極を取り付けてゼロギャップ電解セルにすればよい。またファイナイトギャップで使用していた陰極をそのまま導電性プレートとして利用し、新たにクッションマット及び陰極を積層するだけでもゼロギャップ電解セルとすることができる。また逆にゼロギャップ電解セルから、陰極、クッションマット、導電性プレートを取り除き、新たに陰極を装着することによりファイナイトギャップとしても使用できる。このような改造は、新たに電解セルを製作するより大幅に安価で、簡単に改造できるので、ユーザーにとってはメリットが大きい。

### 【0036】

#### 【発明の実施の形態】

次に本発明の実施例を示すが、本発明はこの実施例のみに限定されるものではない。

#### 〔実施例 1〕

図 3、図 8 と同様な陽極側、陰極側の平面構造を持ち、図 6 と同様な断面構造を持つ複極式ゼロギャップ電解セル 30 を直列に並べ、その一方の端に陽極単位セル 35 及びもう一方の端に陰極単位セル 34 を配して電流リード板 28 を取り付け、図 7 の電解槽を組み立てた。

複極式ゼロギャップ電解セルは、横幅が 2400 mm、高さが 1280 mm で、気液分離室の断面積は陽極側  $27\text{ cm}^2$ 、陰極側の気液分離室の断面積は  $15\text{ cm}^2$  で、陽極側気液分離室のみ図 5 と同様な構造とした。すなわち陽極側気液

分離室の通路Bの幅Wを5 mm、高さH'は50 mm、板厚み1 mmのチタン製仕切板を設け、その上端から垂直に気液分離室上端までの高さで、開口率59%、厚み1 mmのチタン製エキスパンデッドメタルを取り付けた。陽極側気液分離室の孔15は、幅5 mm、長さ22 mmの楕円型のものを37.5 mmピッチのものとした。

#### 【0037】

バッフルプレート9は陽極側のみに設け、通路Dの幅W2を10 mm、高さH2は500 mm、板厚み1 mmのチタン製のバッフルプレートを設け、隔壁5とプレート下端との隙間W2'を3 mmとした。バッフルプレート上端から垂直に極室上端までの高さSは40 mmとした。

陽極液ディストリビュータ14としては、220 cmの長さで4 cm<sup>2</sup>の断面積を持つ角形パイプに直径1.5 mmの穴を等間隔に24個有するものを、電解セルの陽極室底から50 mmの位置に水平に取り付け、その一方の端を陽極側入り口ノズルと接合した。このディストリビュータの圧力損失は、4 kA/m<sup>2</sup>相当の塩水供給量150 L/Hrの飽和塩水を流した時約2 mm・H<sub>2</sub>Oであった。

#### 【0038】

陰極液ディストリビュータ23としては、220 cmの長さで3.5 cm<sup>2</sup>の断面積を持つ角形パイプに直径2 mmの穴を等間隔に24個有するものを、電解セルの陰極室底から50 mmの位置に水平に取り付け、その一方の端を陰極側入り口ノズルと接合した。このディストリビュータの圧力損失は、4 kA/m<sup>2</sup>相当のアルカリ供給量300 L/Hrで流した時約12 mm・H<sub>2</sub>Oであった。

#### 【0039】

ゼロギャップ用の陰極側としては、図1に示す構造を製作した。即ち、導電性プレート3としてニッケルエキスパンドメタルで、厚み1.2 mm、開口部の横方向長さ8 mm、縦方向の長さ5 mmのものを扱い、クッションマット2として、0.1 mmのニッケルワイヤー4本を用いて織物とし更に波形に加工して厚さ9 mmのものを、導電性プレートに18カ所スポット溶接して固定し、更に、水素発生用陰極1として酸化ルテニウムを主成分とした約3 μmのコーティングが

施された、線径 0. 1 5 mm で 4 0 メッシュのニッケル製金網で覆い、陰極周辺部を約 6 0 カ所スポット溶接により導電性プレートに固定して 3 層構造とした。

#### 【 0 0 4 0 】

陽極側は、図 3、4 と同様で、陽極液ディストリビュータ 1 4 とバッフルプレート 9 を備えた構造とした。

電解セル内の圧力変動を防止するために、陽極側気液分離室に図 4 に示すような、仕切板 2 0 と気泡消去用多孔板 1 9 を設けた。陰極側の気液分離室には、このような仕切板や気泡消去用多孔板は設けなかった。

陽極 1 1 としては、1 mm のチタン板を、エキスパンド加工し、ロールプレス加工により厚みを  $1 \pm 0. 0 5$  mm まで圧延したものを用了。ロールプレス加工前のエキスパンドメタルの開口部は横 6 mm 縦 3 mm のピッチで送り加工ピッチは 1 mm とした。ロールプレス加工後のエキスパンドメタルの開口率をコピー機での複写により測定すると 4 0 % であった。これを硫酸によりエッチング処理して、表面に山と谷（凹凸）の高さの差の最大値が  $3 0 \mu\text{m}$  であった。酸によりエッチング処理した基材に  $\text{RuO}_2$ 、 $\text{IrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$  をベースとしたコーティングを施して陽極とした後の山谷（凹凸）差の最大値は、約  $1 3 \mu\text{m}$  であった。

#### 【 0 0 4 1 】

陽極表面の凹凸の差の最大値は、Z y g o 社製 N e w V i e w 5 0 2 2 を用いて測定を行った。

最初に標準サンプル（凹凸  $1. 8 2 4 \mu\text{m}$ ）を用いて、適切な光量が得られるように校正を行った。その後被測定物を白色光源下に置き、干渉縞が出現するように調整を行った。その後垂直方向に  $1 0 0 \mu\text{m}$  程度移動する際の干渉縞を測定し、周波数領域解析より凹凸を求め、最高値と最低値の差を山谷（凹凸）の差の最大値として算出を行った。

#### 【 0 0 4 2 】

このような電解セルに、陽イオン交換膜 A C I P L E X（登録商標）F 4 4 0 1 を、ガスケットを介してはさみ電解槽を組み立てた。この電解槽の陽極室側に、陽極液として出口塩水濃度が  $2 0 0 \text{ g/L}$  となるように濃度  $3 0 0 \text{ g/L}$  の塩水を供給し、陰極室側には出口苛性ソーダ濃度が 3 2 重量% となるように希薄苛

性ソーダを供給し、電解温度 90℃、電解時の絶対圧力で 0.14 MPa、電流密度 4 kA/m<sup>2</sup>～6 kA/m<sup>2</sup>の範囲で 360 日間電解した。

#### 【0043】

電解中の電解セル内の陽極液濃度分布及び陰極液濃度分布は図 3、図 8 のサンプリングポイント 13 の位置で測定した。即ち、セル内の通電部上端から 150 mm、600 mm、1000 mm 下の位置でセル中央部及びセル両端から各々 100 mm 内側の 9 点を測定した。その 9 点のうち最大濃度と最小濃度の差を濃度差として表 1 に示す。

電解中の電圧、電流効率、電解セル内の振動と濃度分布を測定した結果を表 1 に示す。この結果から、電圧の上昇は 6 kA/m<sup>2</sup>でも僅か 30 mV であり、電流効率の低下も僅か 1% 程度であった。電解セル内の振動も水柱で 5 cm 以下であり、濃度差は陽極側が 0.31 N～0.35 N、陰極側が 0.6%～0.8% であった。

360 日電解後、電解槽を解体して、イオン交換膜を取り出して調査したが、水泡も全くなく、更に長く運転できる状態であった。

#### 【0044】

##### [比較例 1]

実施例 1 で用いた陽極を変更した以外はすべて同様な複極式電解セルを用いて電解槽を形成した。

即ち、陽極として、1 mm のチタン板をエキスパンド加工したもので、開口率が 30% であるものを、硫酸によりエッチング処理して、表面に凹凸差の最大値が約 8 μm であり、RuO<sub>2</sub>、IrO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>をベースとしたコーティングを施した後の凹凸差の最大値は 3 μm で、陽極厚みが 1.8 mm であった。実施例 1 と全く同様に運転し、同様の測定を行った結果を表 2 に示す。この結果から、電圧の上昇は 6 kA/m<sup>2</sup>で 150 mV もあり、電流効率の低下は 2～3% もあった。電解セル内の振動は 6 kA/m<sup>2</sup>でも水柱で 5 cm 以下であり、濃度差は陽極側が 0.31 N～0.35 N、陰極側が 0.6%～0.8% であった。

360 日電解後、電解槽を解体して、イオン交換膜を取り出して調査した結果、イオン交換膜に微細な水泡があり、小さなピンホールのあるイオン交換膜もあ

った。

#### 【0045】

##### [参考例1]

実施例1で用いた水素発生用陰極を変更した以外はすべて同様な複極式電解セルを用いて電解槽を形成した。

即ち、水素発生用陰極として酸化ニッケルを主成分とした約 $250\mu\text{m}$ のコーティングが施された、線径 $0.4\text{mm}$ （陰極厚みが $0.8\text{mm}$ ）で14メッシュのニッケル製金網を用いた。

実施例1と全く同様に運転し、同様の測定を行った結果を表2に示す。この結果から、電圧は初期から高めであり、その上昇は $6\text{kA}/\text{m}^2$ で $80\text{mV}$ もあり、電流効率の低下は $2\%\sim 3\%$ もあった。電解セル内の振動は $6\text{kA}/\text{m}^2$ でも水柱で $5\text{cm}$ 以下であり、濃度差は陽極側が $0.31\text{N}\sim 0.35\text{N}$ 、陰極側が $0.6\%\sim 0.8\%$ であった。

360日電解後、電解槽を解体して、イオン交換膜を取り出して調査した結果、イオン交換膜表面が削られており、小さなピンホールのあるイオン交換膜もあった。また陰極コーティングにも多くの剥離や割れが見られた。

#### 【0046】

##### [実施例2]

実施例1と全く同様な電解槽を用いて、 $7\text{kA}/\text{m}^2$ から $8\text{kA}/\text{m}^2$ の範囲で電解を行った。

この場合、陽極液として電解槽から排出された淡塩水を最高 $155\text{L}/\text{Hr}\cdot\text{cell}$ まで飽和塩水量に対し加えて、各電解セルに供給し濃度分布を維持した。また、陰極液も、供給量を、最高 $400\text{L}/\text{Hr}\cdot\text{cell}$ まで変化させて濃度分布を維持した。

電解中の電圧、電流効率、電解セル内の振動と濃度分布を測定した結果を表3に示す。この結果から、電圧の上昇は $8\text{kA}/\text{m}^2$ でも僅か $30\text{mV}$ であり、電流効率の低下も僅か $0.9\%$ 程度であった。電解セル内の振動も水柱で $10\text{cm}$ 以下であり、濃度差は陽極側が $0.39\text{N}\sim 0.47\text{N}$ 、陰極側が $1.2\%\sim 1.4\%$ であった。

180日電解後、電解槽を解体して、イオン交換膜を取り出して調査したが、水泡も全くなく、更に長く運転できる状態であった。

#### 【0047】

##### [参考例2]

実施例1と全く同様な電解槽を用いて、 $7\text{ k A/m}^2$ から $8\text{ k A/m}^2$ の範囲で電解を行った。

この場合、陽極液として電解槽から排出された淡塩水は飽和塩水に加えず、また、陰極液も、供給量を $300\text{ L/Hr} \cdot \text{cell}$ のままで維持した以外は、実施例2と同様な条件で電解した。

電解中の電圧、電流効率、電解セル内の振動と濃度分布を測定した結果を表3に示す。この結果から、電圧の上昇は $8\text{ k A/m}^2$ で $90\text{ mV}$ であり、電流効率の低下も $3.3\%$ であった。電解セル内の振動も水柱で $5\text{ cm}$ 以下であり、濃度差は陽極側が $0.6\text{ N} \sim 0.7\text{ N}$ 、陰極側が $1.5\% \sim 2.1\%$ であった。

180日電解後、電解槽を解体して、イオン交換膜を取り出して調査した結果、イオン交換膜全体に直径 $1\text{ mm}$ から $10\text{ mm}$ の水泡が多数出来ていた。

#### 【0048】

##### [実施例3]

複極式電解セルの断面図が図9の構造で、陽極としてエクスパンドメタル厚み $1.8\text{ mm}$ のものを備えており、陰極として、ニッケルエクスパンドメタルにプラズマ溶射により $250\text{ }\mu\text{m}$ 厚みの酸化ニッケルを主成分とするコーティングがなされていて、電極間距離 $2\text{ mm}$ として1年間使用した電解セルを準備した。

この電解セルの陽極を取り除いて、新たに陽極として実施例1と全く同様なものを装着した。更に、陰極のコーティングをブラシで削り落とし、ニッケル地肌を露出させ導電性プレートとして用い、さらに実施例1と全く同様なクッションマットと水素発生用陰極を全く同様な方法で取り付けた。

#### 【0049】

実施例1と同様な電解槽を構成し、同様な電解を行った。電解中の電圧、電流効率、電解セル内の振動と濃度分布を測定した結果を表4に示す。この結果から、電圧の上昇は $6\text{ k A/m}^2$ でも僅か $20\text{ mV}$ であり、電流効率の低下も僅か $0$

． 7 %程度であった。電解セル内の振動も水中で 5 c m以下であり、濃度差は陽極側が最高 0 . 3 5 N、陰極側が最高 0 . 8 %であった。

1 8 0 日電解後、電解槽を解体して、イオン交換膜を取り出して調査したが、水泡も全くなく、更に長く運転できる状態であった。

【0050】

【表 1】

	実施例 1			
	5kA/m <sup>2</sup>		6kA/m <sup>2</sup>	
	初期 30日間	300～ 360日	初期 30日間	300～ 360日
平均電圧 (V)	2.90	2.92	2.99	3.02
電圧変化 (mV)	20		30	
平均電流効率 (%)	96.7	96.0	96.5	95.5
電流効率変化 (%)	0.7		1.0	
塩水供給量 (L/Hr・Cell)	193		232	
淡塩水リサイクル量	25 (L/Hr・Cell)		25 (L/Hr・Cell)	
セル内塩水濃度差 (N)	0.31		0.35	
NaOH供給量 (L/Hr・Cell)	300		300	
供給NaOH濃度 (%)	30.4		30.6	
セル内NaOH濃度差 (%)	0.6		0.8	
陽極側セル内圧力変動	5 (cm・H <sub>2</sub> O) 以下		5 (cm・H <sub>2</sub> O) 以下	
360日後のイオン交換膜の状態	イオン交換膜上に、ピンホールや水泡は観察されなかった。			

【0051】

【表 2】

	比較例 1				参考例 1	
	5kA/m <sup>2</sup>		6kA/m <sup>2</sup>		6kA/m <sup>2</sup>	
	初期 30日間	300～ 360日	初期 30日間	300～ 360日	初期 30日間	300～ 360日
平均電圧 (V)	2.95	3.08	3.05	3.20	3.04	3.12
電圧変化 (mV)	130		150		80	
平均電流効率 (%)	96.3	93.8	96.1	93.5	96.1	93.3
電流効率変化 (%)	2.5		2.6		2.8	
塩水供給量 (L/Hr・Cell)	193		232		232	
淡塩水リサイクル量	25 (L/Hr・Cell)		25 (L/Hr・Cell)		25 (L/Hr・Cell)	
セル内塩水濃度差 (N)	0.31		0.35		0.35	
NaOH供給量 (L/Hr・Cell)	300		300		300	
供給NaOH濃度 (%)	30.5		30.5		30.5	
セル内NaOH濃度差 (%)	0.6		0.8		0.8	
陽極側セル内圧力変動	5 (cm・H <sub>2</sub> O)以下		5 (cm・H <sub>2</sub> O)以下		5 (cm・H <sub>2</sub> O)以下	
360日後のイオン交換膜の状態	ほとんどのイオン交換膜に水泡があり、小さなピンホールのあるイオン交換膜もあった。				イオン交換膜表面に傷、ピンホールあるものがあつた。	



【0052】

【表3】

	実施例 2				参考例 2			
	7kA/m <sup>2</sup>		8kA/m <sup>2</sup>		7kA/m <sup>2</sup>		8kA/m <sup>2</sup>	
	初期 30日間	150～ 180日	初期 30日間	150～ 180日	初期 30日間	150～ 180日	初期 30日間	150～ 180日
平均電圧 (V)	3.09	3.11	3.18	3.21	3.08	3.16	3.17	3.26
電圧変化 (mV)	20		30		80		90	
平均電流効率 (%)	96.3	95.5	96.1	95.2	96.1	92.9	96.0	92.7
電流効率変化 (%)	0.8		0.9		3.2		3.3	
塩水供給量 (L/Hr・Cell)	337		465		270		310	
淡塩水リサイクル量	67 (L/Hr・Cell)		155 (L/Hr・Cell)		25 (L/Hr・Cell)		25 (L/Hr・Cell)	
セル内塩水濃度差 (N)	0.39		0.47		0.61		0.73	
NaOH供給量 (L/Hr・Cell)	350		400		300		300	
供給NaOH濃度 (%)	30.5		30.5		30.5		30.5	
セル内NaOH濃度差 (%)	1.2		1.4		1.5		2.1	
陽極側セル内圧力変動	8 (cm・H <sub>2</sub> O)以下		8 (cm・H <sub>2</sub> O)以下		5 (cm・H <sub>2</sub> O)以下		5 (cm・H <sub>2</sub> O)以下	
180日後のイオン交換膜の状態	イオン交換膜には特に異常は認められない。				水泡が多数認められる。			

【0053】

【表4】

	実施例 3			
	5kA/m <sup>2</sup>		6kA/m <sup>2</sup>	
	初期 30日間	150～ 180日	初期 30日間	150～ 180日
平均電圧 (V)	2.91	2.92	3.00	3.02
電圧変化 (mV)	10		20	
平均電流効率 (%)	96.8	96.2	96.6	95.9
電流効率変化 (%)	0.6		0.7	
塩水供給量 (L/Hr・Cell)	193		232	
淡塩水リサイクル量	0 (L/Hr・Cell)		0 (L/Hr・Cell)	
セル内塩水濃度差 (N)	0.32		0.35	
NaOH供給量 (L/Hr・Cell)	300		300	
供給NaOH濃度 (%)	30.5		30.5	
セル内NaOH濃度差 (%)	0.6		0.8	
陽極側セル内圧力変動	5 (cm・H <sub>2</sub> O)以下		5 (cm・H <sub>2</sub> O)以下	
360日後のイオン交換膜の状態	イオン交換膜上に、ピンホールや水泡は観察されなかった。			

【0054】

**【発明の効果】**

陽極室上部の非通電部分及び陰極室上部の非通電部分の各部に気液分離室を陽極室または陰極室と一体化して設け、陽極室及び／または陰極室の隔壁部と電極の間には電解液の内部循環流路となる筒状のダクト及び又はバッフルプレートを少なくとも一個有しており陰極側に導電性プレートと、その上部に導電性のクッションマットと、更にその上部で且つ陽イオン交換膜と接触する部分に水素発生用陰極を重ねた少なくとも3層を有している複極式ゼロギャップ電解セルにおいて陽極形状が最適であるため、 $4\text{ k A/m}^2 \sim 8\text{ k A/m}^2$ で電解しても電圧の経時的な上昇もなく、電流効率の低下も少なく、イオン交換膜の水泡も生じないで長期間安定な電解が出来る。

**【図面の簡単な説明】****【図1】**

本発明の実施態様の一つを示す複極式ゼロギャップ電解セルの陰極側構造図

**【図2】**

本発明の実施態様の一つを示す導電性プレートL型部の図

**【図3】**

本発明の実施態様の一つを示す複極式ゼロギャップ電解セル陽極側平面及びサンプリング位置

**【図4】**

本発明の実施態様の一つを示す複極式ゼロギャップ電解セルの陽極側断面図

**【図5】**

本発明の実施態様の一つを示す複極式ゼロギャップ電解セル陽極側気液分離室構造図

**【図6】**

本発明の実施態様の一つを示す複極式ゼロギャップ電解セル断面図

**【図7】**

本発明のセルを用いた複極式電解槽の例を示す、一部を切り欠いた組み立て図

**【図8】**

本発明の実施態様の一つを示す複極式ゼロギャップ電解セル陰極側平面図及び

## サンプリング位置

## 【図 9】

複極式ファイナイトギャップ電解セルの一例を示す断面図

## 【符号の説明】

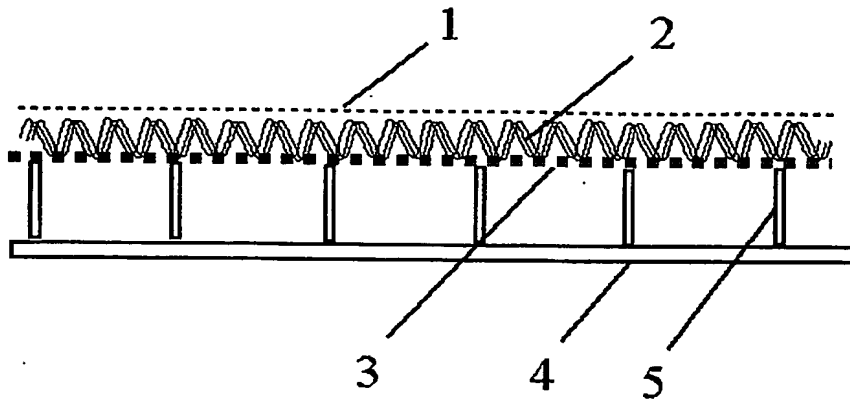
- 1 水素発生用陰極
- 2 クッションマット
- 3 導電性プレート
- 4 陰極リブ
- 5 隔壁
- 6 L 型部
- 7 気液分離室
- 8 出口ノズル
- 9 バッフルプレート
- 10 陽極室
- 11 陽極
- 12 陽極液供給ノズル
- 13 サンプリングポイント
- 14 陽極液ディストリビュータ
- 15 孔
- 16 気液分離室フレーム
- 17 フランジ
- 18 側壁
- 19 気泡除去用多孔板
- 20 仕切板
- 21 フレーム
- 22 陽極リブ
- 23 陰極液ディストリビュータ
- 24 陰極液供給ノズル
- 25 スリット

- 2 6 リード板
- 2 7 陰極側ガスケット
- 2 8 イオン交換膜
- 2 9 陽極側ガスケット
- 3 0 複極式ゼロギャップ電解セル
- 3 1 締結体
- 3 2 ニッケルエクスパンドメタル基材陰極
- 3 3 陰極室
- 3 4 陰極単位セル
- 3 5 陽極単位セル

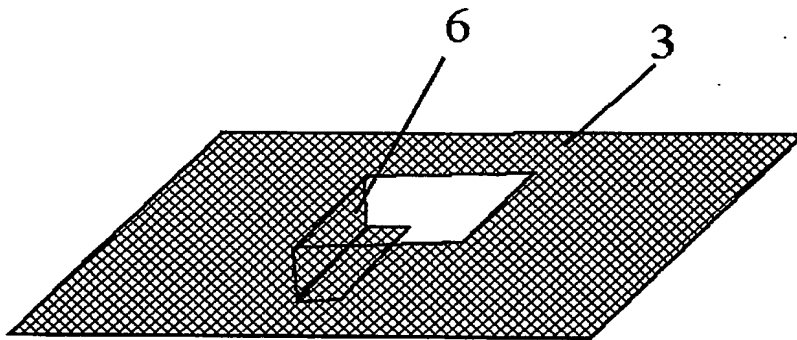
【書類名】

図面

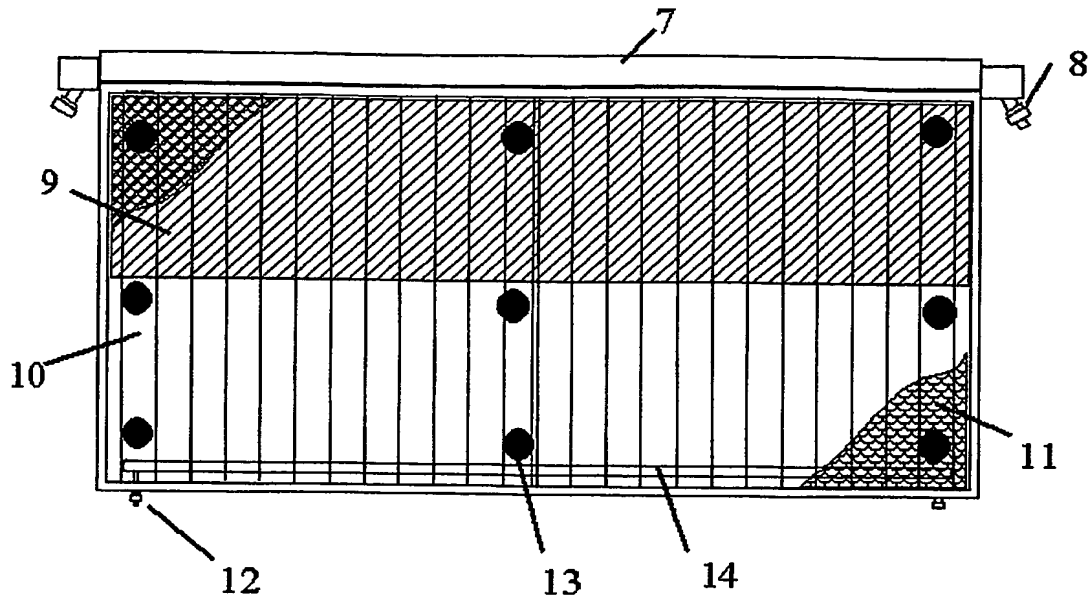
【図 1】



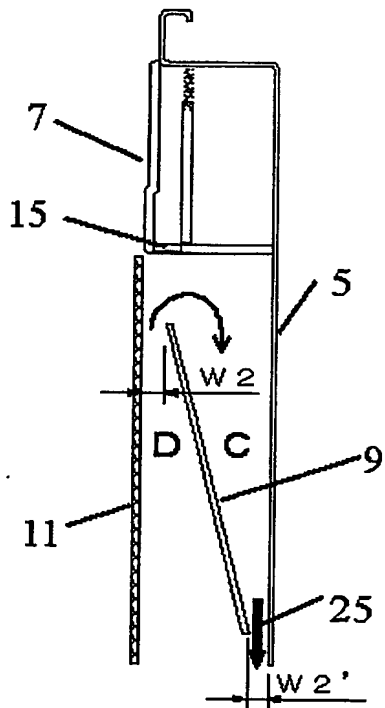
【図 2】



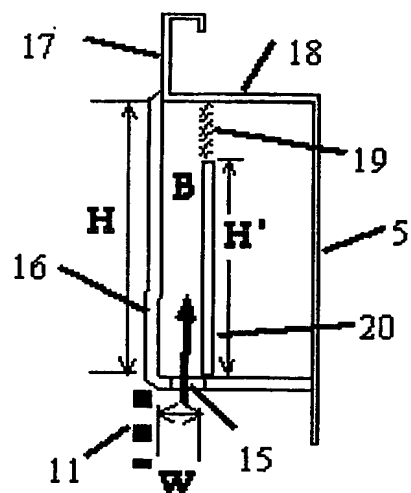
【図 3】



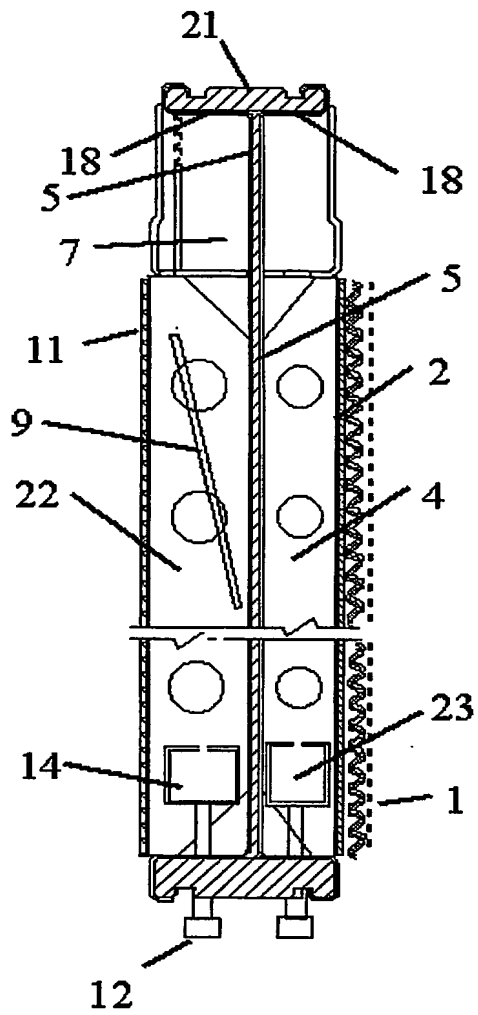
【図 4】



【図 5】

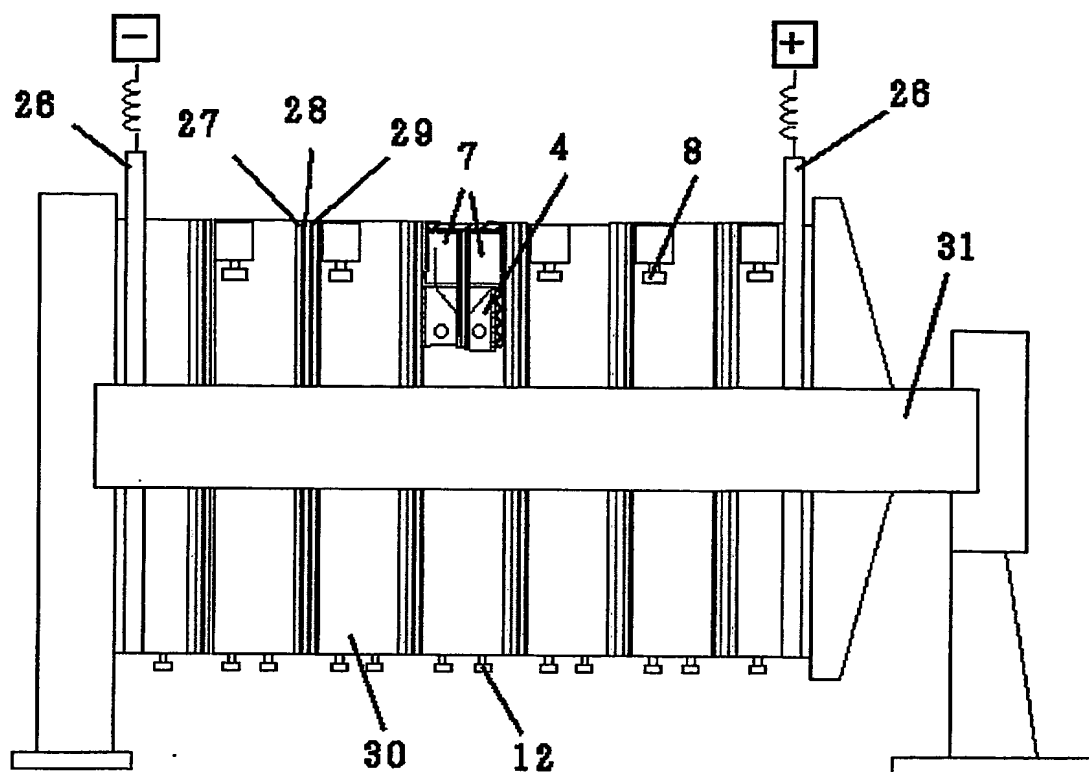


【図 6】

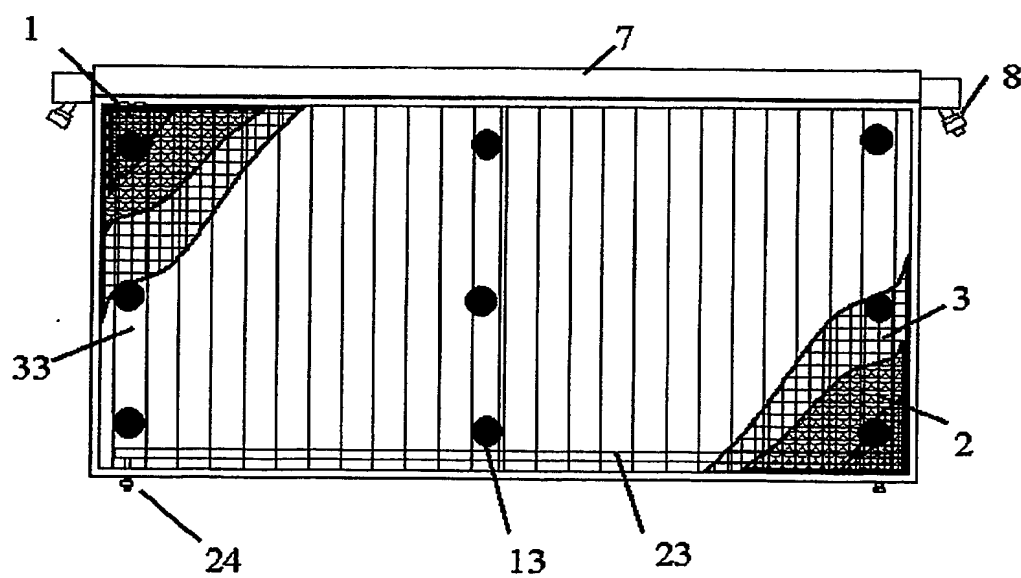




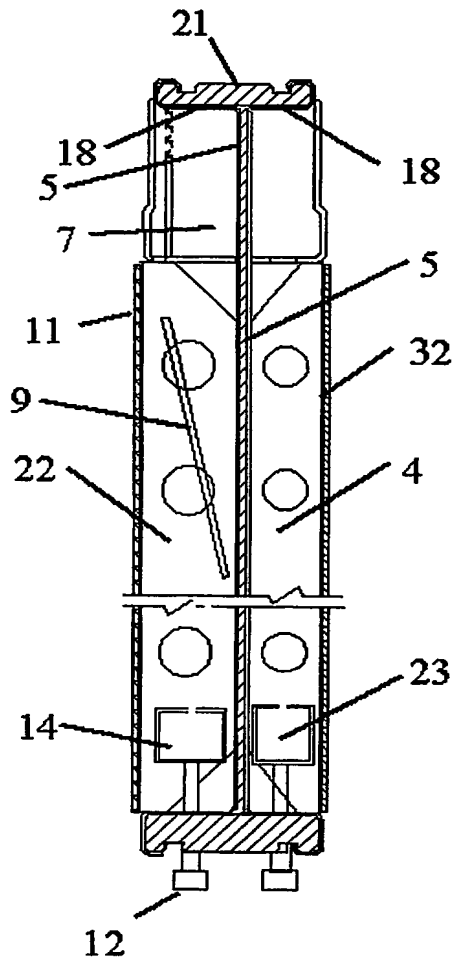
【図 7】



【図 8】



【図 9】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 イオン交換膜が破損しにくく且つ陽極液と陰極液が一定範囲内の濃度分布を持ち、セル内圧の変動の少ない長期間安定して電解できる複極式ゼロギャップ電解セルを提供することにある。

【解決手段】 陽極を構成する陽極基材が開口率 2 5 % 以上 7 0 % 以下のチタン製エキスパンデッドメタル或いはチタン製金網であり、且つ前記基材に触媒を塗布した後の陽極表面の凹凸の差の最大値が  $5\ \mu\text{m}$  ～  $50\ \mu\text{m}$  であり、陽極の厚みが  $0.7\text{mm}$  ～  $2.0\text{mm}$  であることを特徴とする複極式ゼロギャップ電解セル。

【選択図】 図 6

【書類名】	出願人名義変更届 (一般承継)
【提出日】	平成15年10月 6日
【あて先】	特許庁長官 殿
【事件の表示】	
【出願番号】	特願2002-344467
【承継人】	
【識別番号】	303046314
【氏名又は名称】	旭化成ケミカルズ株式会社
【代表者】	藤原 健嗣
【提出物件の目録】	
【物件名】	商業登記簿謄本 1
【援用の表示】	平成 0 3 年特許願第 0 4 6 6 5 4 号
【物件名】	承継証明書 1
【援用の表示】	平成 0 3 年特許願第 0 4 6 6 5 4 号

特願 2002-344467

出願人履歴情報

識別番号

[000000033]

1. 変更年月日

2001年 1月 4日

[変更理由]

名称変更

住 所

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

氏 名

旭化成株式会社

特願 2 0 0 2 - 3 4 4 4 6 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 3 0 3 0 4 6 3 1 4 ]

1. 変更年月日

2 0 0 3 年 8 月 2 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区有楽町一丁目 1 番 2 号

氏 名

旭化成ケミカルズ株式会社